

METHOD AND DEVICE FOR DEPOSITING THIN FILM

Patent Number: JP3146673
 Publication date: 1991-06-21
 Inventor(s): KAWAKAMI SOICHIRO
 Applicant(s): CANON INC
 Requested Patent: ☐ JP3146673
 Application Number: JP19890284904 19891102
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C23C16/50
 EC Classification:
 Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To deposit a good quality film over a large area at a high rate by introducing a raw gas and the plasma produced by an electric discharge into a deposition chamber impressed with an electric field parallel to the surface of a substrate and scanning the electric field with a frequency capable of being followed by the ion.

CONSTITUTION: A low frequency electric field parallel to the surface of a substrate 108 is impressed between a plasma producing chamber 105 and the substrate 108 by a counter electrode 103 connected to a low frequency power source 106. A raw gas is introduced into the chamber 105 from a gas inlet 107, and a high frequency power is impressed from an RF power source 104. A part of the plasma produced in the chamber 105 is drawn into the deposition chamber 112 as a plasma current 110. The ion in the plasma is trapped and scanned in the direction parallel to the surface of the substrate 108 by the electric field with a frequency capable of being followed by the ion and impressed on the counter electrode 103 and expanded in parallel to the surface of the substrate 108. Consequently, the amt. of the ion reaching the substrate 108 is controlled, and a deposition reaction is caused with good film thickness distribution.

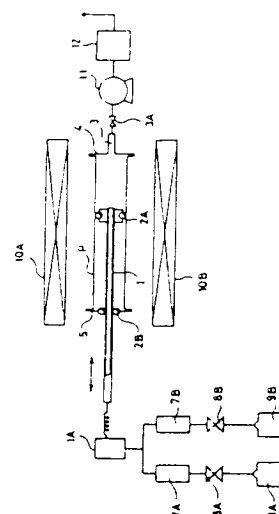
Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(54) DEVICE FOR FORMING FILM ON INSIDE SURFACE OF PIPE SHAPE BODY

(11) 3-146671 (A) (43) 21.6.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-281927 (22) 31.10.1989
 (71) NKK CORP (72) YUZO TANAKA(3)
 (51) Int. Cl. C23C16/44

PURPOSE: To form a film having uniform film quality and film thickness on the inside surface of a long pipe shape body by moving a nozzle relative to the pipe shape body at the time of introducing a gaseous raw material mixture by the nozzle into the pipe body

CONSTITUTION: Two or more kinds of gases from gaseous raw material supply sources 9A, 9B are premixed in a premixing chamber 1A and are introduced by the nozzle 1 into the pipe shape body P. The inside of the pipe shape body P is maintained under a prescribed vacuum pressure and the inside surfaces thereof are kept at the reaction temp. or above by heaters 10A, 10B. The raw material gases introduced from the nozzle 1 into the pipe shape body P are heated up to the reaction temp near the inside surface of the pipe shape body P and react with each other to form the film. The nozzle 1 is guided by bearings 2A, 2B and are thereby moved in the axial direction at this time. The film is finally formed uniformly in the longitudinal direction of the nozzle.

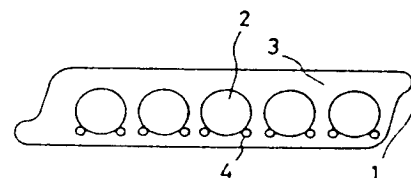


(54) SUSCEPTOR FOR CVD

(11) 3-146672 (A) (43) 21.6.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-284797 (22) 2.11.1989
 (71) DENKI KAGAKU KOGYO K.K. (72) KAZUMI NOZAWA(1)
 (51) Int. Cl. C23C16/44, C01B31/04, C30B25/12, H01L21/205

PURPOSE: To prevent the generation of graphite dust and to stably form a film free of impurities by making the surface roughness of the contact part of a graphite base material with a wafer different from that of the other surface and coating the base material with vitreous carbon.

CONSTITUTION: The surface roughness of the contact part of the graphite base material with a wafer is made different from that of the other surface. The surface roughness of the contact part is controlled to $\leq 0.7\mu\text{m}$ Ra measured by a surface roughness tester with the diameter of the tip of its probe controlled to 1.5 mm. The roughness of the surface other than the contact part is adjusted to $2\text{--}10\mu\text{m}$ measured by the tester with the diameter of the tip of its probe to $5\mu\text{m}$. The surface roughness is regulated by sand paper, sandblasting, etc. The graphite base material is coated with vitreous carbon to form a susceptor for CVD. When CVD is carried out using this susceptor, uniformity of the formed film is enhanced, and the infiltration of foreign matter such as released material into the formed film is reduced.



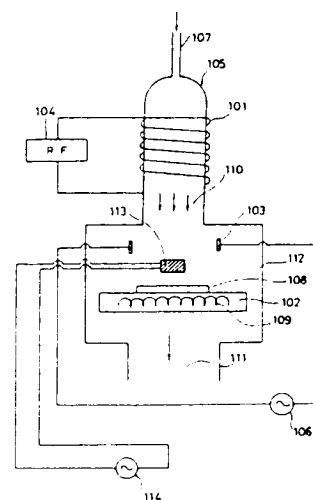
1: susceptor for plasma CVD, 2: contact part with water, 3: surface other than contact surface, 4: pin

(54) METHOD AND DEVICE FOR DEPOSITING THIN FILM

(11) 3-146673 (A) (43) 21.6.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-284904 (22) 2.11.1989
 (71) CANON INC (72) SOICHIRO KAWAKAMI
 (51) Int. Cl. C23C16/50

PURPOSE: To deposit a good quality film over a large area at a high rate by introducing a raw gas and the plasma produced by an electric discharge into a deposition chamber impressed with an electric field parallel to the surface of a substrate and scanning the electric field with a frequency capable of being followed by the ion.

CONSTITUTION: A low frequency electric field parallel to the surface of a substrate 108 is impressed between a plasma producing chamber 105 and the substrate 108 by a counter electrode 103 connected to a low frequency power source 106. A raw gas is introduced into the chamber 105 from a gas inlet 107, and a high frequency power is impressed from an RF power source 104. A part of the plasma produced in the chamber 105 is drawn into the deposition chamber 112 as a plasma current 110. The ion in the plasma is trapped and scanned in the direction parallel to the surface of the substrate 108 by the electric field with a frequency capable of being followed by the ion and impressed on the counter electrode 103 and expanded in parallel to the surface of the substrate 108. Consequently, the amt. of the ion reaching the substrate 108 is controlled, and a deposition reaction is caused with good film thickness distribution.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-146673

⑤ Int. Cl.³

C 23 C 16/50

識別記号

庁内整理番号

8722-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)6月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 薄膜堆積法及び薄膜堆積装置

⑮ 特 願 平1-284904

⑯ 出 願 平1(1989)11月2日

⑰ 発 明 者 川 上 総 一 郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑱ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜堆積法及び薄膜堆積装置

2. 特許請求の範囲

(1) 放電によりガスをプラズマ化し、基体前面に該基体面と平行な電界を形成し、前記プラズマ中に存在するイオンの追従が可能な周波数で該電界を走査し、堆積室に生じたプラズマを導いて基体表面に原料ガスの主成分元素からなる堆積膜を形成することを特徴とする薄膜堆積法。

(2) プラズマを生起させるプラズマ生成室と、基体上に膜を形成する堆積室と、前記プラズマ生成室に高周波電力を供給する手段と、前記堆積室内に設置された基体を加熱する手段とを備えた薄膜堆積装置において、前記堆積室内の基体前面に基体面と平行な電界を形成し、かつイオンの追従が可能な周波数で該電界を走査する手段を少なくとも1組以上設けたことを特徴とする薄膜堆積装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプラズマを利用した堆積膜の形成方法及び装置に関する。より詳しくは本発明は、特に、マイクロ波を含む高周波放電によって、高品質の堆積膜を形成する薄膜堆積法及び該方法を実施するに至る薄膜堆積装置に関するものである。

〔従来の技術〕

従来知られているプラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法は (i) 200~400℃の低温で堆積膜を形成できる、(ii) 基板の耐熱性が要求されない、などの長所を有するため、半導体プロセスの絶縁膜としての酸化シリコンや窒化シリコン、太陽電池や密着型イメージセンサあるいは感光ドラム用のアモルファスシリコン (A-Si) 膜、ダイヤモンド薄膜の形成に应用されている。従来のプラズマCVD装置は、平行平板型の対向する2電極間にラジオ波 (RF) を投入し、プラズマを発生するものが主流であり、RFプラズマCVD装置は

構造が簡単であるため、容易に大型化しやすいという長所を有している。

しかしながら、従来の平行平板電極型RFプラズマCVD法については、一方では次のような欠点も有している。すなわち、(i)各電極にイオンシースが形成され、カソード側に負の自己バイアスが現われ、プラズマ中のイオン種はカソード側に引きつけられて、基板の配置されたアノードへのイオン種の入射衝撃は和らぐが、依然として、基板面へのイオン種の入射が存在し堆積膜中に取り込まれ、内部応力や欠陥密度の増大をもたらす原因となり、良質な堆積膜が得られていない。(ii)電子密度が $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ と低いため、原料ガスの分解効率がそれほど大きくなく、堆積速度が小さい。(iii)電子温度が $\sim 4 \text{ eV}$ と低いため、ハロゲン化ケイ素化合物のような結合エネルギーが高い原料ガスは分解されにくい。上記(i)の欠点を改善するために、第5図に示すような、平行平板型プラズマCVD装置に第3の電極を加えたプラズマCVD装置を用い、

ラジカル生成領域を分離した堆積方法が提案されている[A. Matsuda; J. Non-Cryst. Solids, 59/60, 687 (1983)参照]。

第5図において501はカソード電極、502はアノード電極、503はラジカル分離用第3電極、504は高周波RF電源、505は反応室、506はガス導入口、507は試料基板、508は基板加熱用ヒーター、509は排気系である。

上記堆積方法でA-Siを堆積した場合、不対電子密度が $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と小さい良質なA-Si膜が得られる。しかし堆積速度が 1 Å/sec 以下と非常に小さいという欠点を有している。

また、上述したRFによるプラズマCVDの(i)乃至(iii)の欠点を解決するために、特開昭56-155535号公報、特開昭59-3018号公報、特開昭61-53719号公報、特開昭61-213377号公報に見られるように電子サイクロトロン共鳴(ECR)を応用し

たマイクロ波放電方式のプラズマCVD装置が提案されている。第6図は、ECRプラズマCVD装置の概略構成図の一例を示したものである。第6図において、601はプラズマ発生室(空洞共振器構造を有している)、602はマイクロ波、603はマイクロ波導波管、604はマイクロ波導入口、605は磁場発生装置、606はプラズマ流及び発散磁界、607は堆積室、608は基板ホルダー、609は試料基板、610は基板加熱用ヒーター、611は第1ガス導入口、612は第2ガス導入口、613は排気系である。ECRプラズマCVD法では、ECR条件で電子が電磁波のエネルギーを吸収するため(マイクロ波2.45GHzでは磁束密度875 Gaussが必要)電子温度が、 $\sim 7 \text{ eV}$ と高く、電子密度も 10^{11} cm^{-3} と高い。そのため、 $1 \sim 30 \text{ Å/sec}$ の堆積速度が得られている。また、入射イオンエネルギーは $\sim 20 \text{ eV}$ と平行平板型のプラズマCVD法に比べて小さい。しかし基板面へのイオン種の入射があり、堆積膜中にはイオン種

が取り込まれるため、十分に高品質な膜を定常的に得るのは難しい。また、大面積に堆積膜を得るためには、磁界発生装置の大型化と重量化は避けられず、装置の製造コストは高くなる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、従来のプラズマCVD法及び装置の欠点を改善し堆積速度が速く、大面積に良質な堆積膜を得ることが可能な薄膜堆積法及び該方法を実施するに至る安価な装置を提供することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、従来のプラズマCVD法及び装置に係る上述した各種問題点を解決し前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねて本発明に至った。本発明は材料ガスの(無極)放電によって生成したプラズマを原料ガスとともに、試料基体面に平行な電界をプラズマ発生室と基体との間に設けた堆積室に導入し、該電界をイオンが追従可能な周波数で走査し、基体に堆積膜を形成することと特徴とする薄膜堆積方法に関する。

さらに、本発明は無極放電によるプラズマ発生室とイオンが追従可能な周波数で基体面に平行電界を形成する手段を設けた堆積室を有する薄膜堆積装置に関する。

すなわち本発明はECRプラズマ法等に特定のイオン制御技術を応用することが上記目的達成に非常に有効であるという知見に基づくものであり、本発明の最大の特徴は、プラズマ発生室と基体との間に、基体面と平行な電界を形成する電場発生装置を1組以上設け、イオンの追従できる周波数で前記電界を走査して、プラズマ中のイオンを基体面と平行な方向に走査することによって基体に入射するイオンを制御することにある。これによって、堆積速度の低下を生ずることなしに、良質な堆積膜を均一に、大面積に得ることが可能となる。

本発明において、印加される電界の周波数 f は、鋭意研究した結果、次式(1)で与えられる範囲内であることが望ましいことが判明した。

$$0 < f < f_i = \frac{e \lambda E}{2 \pi m v d} \quad \dots (1)$$

($e = 1.60219 \times 10^{-19}$ クーロン、 E : 印加された電界、 m : イオンの質量、 λ : イオンの平均自由行程、 v : イオンの熱速度、 d : 電極間距離)

ただし、放電を乱さない実用的な上記周波数 f の下限は10 Hz以上で、より好ましくは50 Hz以上である。

第8図は、第7図に示すように、水素プラズマを発生させ、プラズマ流に対して垂直方向に電界を印加し、ファラデーカップでイオン電流を測定した時の、印加電界の周波数に対するイオン電流密度の関係を示したものである。

第7図において、701は電界印加用電源、702はファラデーカップ、703は電流計である。第8図より、印加電界の周波数が $f_i = e \lambda E / 2 \pi m v d$ より低い場合にはイオン電流密度が小さい、すなわち入射するイオン量が少ないことがわかる。すなわち、 f_i 以下の場合にはイ

オンは良好に拡散している。つまり、イオンが印加電界に追従している。

なお前記印加電界を発生させる電源電圧の波形は、正弦波、三角波、方形波、ノコギリ波などが好適である。

本発明において、具体的に使用される周波数としては、たとえば 10^{-1} Torrの圧力の場合、好ましくは1 MHz以下、より好ましくは100 kHz以下であることが望ましい。

前記電場発生装置は電界印加用電極と電源から成る。電界印加用電極は互いに対向した一対の電極板が好ましくは1組以上、より好ましくは2組以上設けられることが効果的である。前記対向電極を2組以上設ける場合は、それぞれの対向電極が同一面内に存在しないことが望ましい。第3図は2組の電界印加用電極を設けた場合の電極と試料基板との位置関係を具体的に説明するための模式図である。第3図において、301、302はそれぞれ1対の第1、第2の対向電極であり、303、304はそれぞれ第1、第2の電極に電

界を印加するための低周波電源であり、305は試料基板、306はプラズマ流である。試料基板305に垂直な方向は、第3図z軸方向であり、第1、第2の対向電極303、304はそれぞれ試料基板の中心軸に対称に配置され、試料基板に平行なx軸とy軸方向に配置されている。プラズマ流(不図示)は、第3図中、第1対向電極301の左側からz軸方向に流れ、イオンはXY方向に広がり試料基板305上に堆積膜が形成される。

本発明に於いて、電界印加用電極を2組以上設ける場合には、各々に印加される電源周波数の同期をとることが好ましい。

本発明の薄膜堆積法及び薄膜堆積装置を応用すれば、アモルファスシリコン、結晶シリコン、アモルファスシリコンゲルマニウム、窒化シリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンカーバイド、ダイヤモンド、各種化合物半導体などの良質な薄膜を形成することができる。

本発明に用いられるガスとしては、堆積膜の種

類に応じて以下のようにされる。

アモルファスシリコンあるいは結晶シリコン薄膜を堆積する場合の原料ガスとしては、たとえばシリコン原子を含有する、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiHF_3 、 SiH_2F_2 、 SiH_3F 、 Si_2F_6 、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl などが挙げられる。なお SiCl_4 などの液状のものは、不活性ガスのバブリングなどにより気化して用いる。プラズマの発生に用いる材料ガスとしては、上記原料ガスの他に H_2 、 F_2 、 Cl_2 、 He 、 HF 、 HCl 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe などが挙げられる。

アモルファスシリコンゲルマニウム薄膜を堆積する場合の原料ガスとしては、上述のアモルファスシリコンの堆積に用いるシリコン原子を含有する原料ガスにゲルマニウム原子を含有する GeH_4 、 GeF_4 などを混合したガスを用いる。プラズマの発生に用いるガスとしてはシリコン原子を含有するガスとゲルマニウム原子を含有するガスの混合ガスの他に H_2 、 F_2 、 Cl_2 、

料ガスの他に O_2 、 H_2 、 F_2 、 Cl_2 、 He 、 HF 、 HCl 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe などがある。酸化シリコンの形成の場合は原料ガスあるいはプラズマ発生用ガス中に少なくとも O_2 とシリコン原子を含有するガスが含まれていなければならない。アモルファスシリコンカーバイド薄膜を堆積する場合の原料ガスとしては、上述したアモルファスシリコンの堆積に用いるシリコン原子を含有するガス、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ などのシリコン原子と炭素原子を含有するガス、または炭素原子を含有する CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 などから選ばれる少なくとも一種以上とのガスと上記シリコン原子を含有するガスとの混合ガスが用いられる。プラズマの発生に用いられる材料ガスは上記原料ガスの他に、 H_2 、 F_2 、 Cl_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 HF 、 HCl 、 Kr 、 Xe などがある。アモルファスシリコンカーバイドの形成の場合は、原料ガスあるいはプラズマ発生用ガス中に少なくとも炭素原子を含有するガスとシリコン原子を含有するガスが含まれ

He 、 Ne 、 HF 、 HCl 、 Ar 、 Kr 、 Xe などが挙げられる。

窒化シリコン薄膜を堆積する場合の原料ガスとしては、上述したアモルファスシリコンの堆積に用いるシリコン原子を含有するガス、または窒素原子を含む N_2 、 NH_3 、 NF_3 から選ばれる少なくとも一種以上とのガスとシリコン原子を含有するガスの混合ガスが用いられる。プラズマの発生に用いられる材料ガスは、上記原料ガスの他に、 N_2 、 NH_3 、 HF_3 、 H_2 、 F_2 、 Cl_2 、 He 、 HF 、 HCl 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe などが挙げられる。窒化シリコンの形成の場合は、原料ガスあるいはプラズマの発生用ガス中に少なくとも窒素原子を含有するガスとシリコンを含有するガスが含まれていなければならない。

酸化シリコン薄膜を堆積する場合の原料ガスとしては、上述したアモルファスシリコンの堆積に用いるシリコン原子を含有するガス、または、酸素 O_2 とシリコン原子を含有するガスが用いられる。プラズマの発生に用いられるガスは、上記原

ていなければならない。

ダイヤモンド薄膜を堆積する場合の原料ガスとしては炭素原子を含有する CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_3COCH_3 、 CH_3OH などが挙げられる。 CH_3COCH_3 や CH_3OH は不活性ガスのバブリングなどによって気化して用いる。プラズマ発生用の材料ガスとしては、上記炭素原子を含有するガスの他に、 H_2 、 F_2 、 Cl_2 、 He 、 HF 、 HCl 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe などが挙げられる。

上述してきたように原料ガスはプラズマ発生用ガスとして兼用してもよい。さらに原料ガスは He 、 Ar などの不活性ガスで希釈して用いてもよい。堆積膜に不純物を添加する場合は原料ガスまたはプラズマ発生用ガス中に PH_3 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 B_2H_6 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 AsH_3 、 I_2 、 SbH_3 、 SbF_3 などのガスを混合する。アモルファスシリコン、結晶シリコン、アモルファスシリコンゲルマニウム、窒化シ

リコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンカーバイドの薄膜を形成する反応圧力は 10^{-3} ~ 10^{-1} Torrであることが好ましい。

ダイヤモンド薄膜を形成する反応圧力は 10^{-3} ~ 10^{-1} Torrであることが好ましい。

プラズマ発生の好適な方法としては、高周波放電、マイクロ波放電などが挙げられる。プラズマ中の電子密度を高め、大きな堆積速度を得るためには、マイクロ波放電を用いるのがより好ましい。さらに、プラズマを効率的に発生させ、安定化させるために、磁界を印加することもより好ましい。なお、該磁界はECR条件に限定されるものではない。さらに、本発明による薄膜堆積反応において反応を促進するために紫外光やレーザー光などの光エネルギーを基板表面に付与することも可能である。

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

中に存在するイオンは対向電極103に印加されたイオン追従周波数の電界によって試料基板面に平行な方向にトラップ走査され、試料基板面に平行に広がり、試料基板面に到達するイオン量が制御された状態で、膜厚分布よく堆積反応が起こる。

以下、本装置例で示した第1図の薄膜堆積装置を用いてアモルファスシリコンの形成を検討した結果を具体的に説明する。

洗浄した石英ガラス基板108を基板ホルダー102に装着し、 1×10^{-6} Torrの高真空領域まで排気した。次に、基板加熱用ヒーター109により石英ガラス基板108の表面温度を200℃に制御し、ガス導入口107からSiH₄ガスを10SCCMでプラズマ発生室105に導入し、プラズマ発生室105の圧力を0.2 Torrに制御した。ついで電極間距離が10cmの電界印加対向電極103と113に印加電圧を400V、第1の対向電極103と第2の対向電極113の電源周波数をそれぞれ50

実施例1

本発明の装置の好適な一例を第1図に示す。第1図において、101は誘導コイル、102は基板ホルダー、103と113は電界印加用の第1、第2対向電極、104はプラズマ生成用RF電源(周波数13.56MHz)、105はプラズマ発生室、106と114は電界印加用低周波電源、107はガス導入口、108は試料基板、109は基板加熱用ヒーター、110はプラズマ流、111は排気系、112は堆積室である。

本実施例の第1の特徴は、低周波電源106が接続された対向電極103によって試料基板面に平行な低周波電界をプラズマ発生室105と試料基板108との間に印加することにある。本例の装置の操作方法は以下に行われる。ガス導入口107から原料ガスをプラズマ発生室105に導入し、RF電源104から高周波電力を投入することにより、プラズマ発生室105内にプラズマが発生し、その一部はプラズマ流110となって堆積室112内に引き出される。プラズマ

Hz、2kHzとして印加した。RF電力100Wで1時間反応させ、石英ガラス基板の上にアモルファスシリコン膜を形成した。堆積速度は3Å/secであった。AM1(100mW/cm²)の光照射による光導電率(σ_{ph})と暗導電率(σ_{d})の比 σ_{ph}/σ_{d} は 1×10^6 で、光学的バンドギャップ(E_g)は1.75eVであった。ESR(電子スピン共鳴)測定により不対電子密度は 7×10^{18} cm⁻³であった。膜厚分布は20cm×20cmの面積の範囲内で±5%であった。

比較例1

比較例として、電界印加をしないで行った場合には±13%であり、不対電子密度は 2×10^{18} cm⁻³であり、電界印加の効果は顕著であった。

第2の対向電極に、第8図においてイオン電流が大きい周波数すなわちイオンが追従できない周波数1MHzの電界を印加して形成したアモルファスシリコン膜の不対電子密度は 5×10^{18} cm⁻³であった。

実施例2

本発明の装置の一実施例を第2図を参照し説明する。第2図において201はプラズマ発生室(空洞共振器構造)、202はマイクロ波、203はマイクロ波導波管、204はマイクロ波導入口、205は磁場発生装置、206、216はそれぞれ電界印加用の第1対向電極と第2対向電極、207、217は電界印加用低周波電源、208は基板ホルダー、209は試料基板、210は基板加熱用ヒーター、211は第1ガス導入口、212は第2ガス導入口、213はプラズマ流、214は排気系、215は堆積室を示している。

本実施例の装置の第1の特徴は実施例1の装置と同様に、プラズマ発生室と試料基板との間に、試料基板と平行な電界を形成する(対向電極と低周波電源からなる)電場発生装置を設けたことにある。実施例1と異なる点はプラズマの生成を磁界存在下のマイクロ波放電によって行った点である。生成したプラズマ中の電子とイオンは、

た。次に、ガス導入口212から10SCCMのSiH₄を堆積室215に導入して10分間反応させ、試料基板209上に窒化シリコン膜を形成した。

得られた窒化シリコンの膜厚は4500Åで堆積速度は7.5Å/secであった。緩衝フッ酸液(50%HF:40%NH₄F=15:85)によるエッチング速度は10Å/minであった。また、n型シリコンウェハー上に形成した窒化シリコンに電極を形成し、MIS型ダイオードを作成して界面電荷密度を測定した結果 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった。ESRによる不対電子密度の測定では $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。単結晶ウェハーを多数並べて膜厚の均一性を調べたところ、膜厚分布は30cm×30cmの面積の範囲で±5%以内であった。

比較例2

低周波電界印加を行わない場合の界面電荷密度は $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ で不対電子密度は $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で、膜厚分布は±20%であった。第2

磁場発生装置205による磁界と電場発生装置(206、207、216、217)による電界に垂直な方向に力を受け、堆積膜の膜厚分布の改善にさらに寄与する。

本実施例に於いては、窒化シリコン膜の形成を検討した。

洗浄した石英ガラス基板とn型シリコン単結晶ウェハー基板を基板ホルダー208に装着し、 $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の高真空領域まで排気した。プラズマ発生室201のマイクロ波導入口204付近で磁束密度が1500ガウスになるように磁場発生装置205を用いて磁界を印加した。電極間距離が15cmの電界印加対向電極206に印加電圧300V、第1と第2の電場発生装置の電源周波数をそれぞれ60Hz、9kHzで印加した。ガス導入口211から20SCCMのN₂をプラズマ発生室201に導入し、堆積室215の圧力が $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ になるように制御し、周波数2.45GHzのマイクロ波をマイクロ波導波管203により、実効電力200Wで投入し

対向電極に第8図においてイオン電流が大きい周波数すなわちイオンが追従できない周波数200MHzの電界を印加した場合に形成した窒化シリコン膜の界面電荷密度は $8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ で不対電子密度は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

実施例3

実施例2で用いた第2図の装置を用いて、多結晶シリコンの形成を行った。装置の操作は試料基板を加熱すること以外は実施例2と同一とした。

洗浄した石英ガラス基板と面方位(110)の単結晶シリコンウェハーを基板ホルダー208に装着し、 $8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ まで排気した。試料基板209は基板加熱ヒーター210で350℃に加熱した。磁界印加及び電界印加を実施例2と同様にして行い、ガス導入口211から100SCCMのH₂をプラズマ発生室201に導入し、堆積室215の圧力が、 $3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ になるように制御し、2.45GHzのマイクロ波電力200Wを投入した。ついで、ガス導入口212から、SiH₄ 5SCCMとSiH₄

C₂: 5 SCCMとHC₂ 1 SCCMの混合ガスを導入して1時間反応させ、試料基板209上にシリコン膜を堆積した。得られた堆積膜の膜厚は8000Åであり、堆積速度は2.2Å/secであった。石英ガラス基板上に堆積したシリコン薄膜に電極を形成しホール移動度を測定した結果、20cm²/V・secであった。RHEED(反射高速電子線回折)の測定の結果、石英基板上では<110>配向の多結晶、(110)単結晶シリコン基板上では基板に近い<110>配向でエピタキシャル状に成長していることが確認された。膜厚分布は30cm×30cmの面積の範囲で±7%であった。

比較例3

第2の対向電極にイオンが追従できない周波数である500MHzの電界印加を行った場合、全く電界の印加をしなかった場合の多結晶シリコン膜のホール移動度はそれぞれ2.1cm²/V・sec、11cm²/V・secであった。

実施例4

比較例4

電界印加をしない場合は±16%であった。第2の対向電極にイオンが追従できない周波数1MHzの電界を印加して形成したアモルファスシリコンゲルマニウム膜の不對電子密度は $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。

評価

本発明により、実施例1では不對電子密度の少ない、光導電率と暗導電率の大きいアモルファスシリコンを堆積速度が低下することなしに良好な膜厚分布で形成できることがわかった。実施例2では不對電子密度の少なく、界面電荷密度の小さい緻密な酸化シリコンが、膜厚分布よく大面積で得られることが判明した。実施例3では不對電子密度の少ない移動度の大きな多結晶シリコンが低温で大面積に製造できることが示された。実施例4では不對電子密度が少なく、光導電率と暗導電率の比が大きく、バンドギャップの小さいアモルファスシリコンゲルマニウムが良好な膜厚分布で形成できることがわかった。実施例1、2、3、

実施例1で用いた第1図の装置を用いて、アモルファスシリコンゲルマニウムの形成の検討を行った。装置の操作は実施例1と同様にした。

洗浄した石英ガラス基板を基板ホルダー102に装着し、 $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ まで排気した後、基板温度を190℃に制御した。低周波電界の印加を実施例1と同様にして行い、ガス導入口107からSi、H₂ 10 SCCMとGeH₄ 10 SCCMの混合ガスをプラズマ発生室105に導入し、プラズマ発生室の圧力を0.5 Torrに制御した。RF電力50Wで1時間反応させ、1μmの膜厚のアモルファスシリコンゲルマニウムが得られた。堆積速度は2.8Å/secであった。AM1(100mW/cm²)の光照射による光導電率(σ_p)と暗導電率(σ_d)の比 σ_p/σ_d は 2×10^4 で光学的バンドギャップ(E_g)は1.47eVであった。ESRにより測定した不對電子密度は $8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。また膜厚分布は20cm×20cmの面積の範囲で±5%であった。

4では、アモルファスシリコン、酸化シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンゲルマニウムの堆積例を示したが、これらに限らず、アモルファスシリコンカーバイド、酸化シリコン、ダイヤモンド、多種の化合物半導体などの形成にも有効である。

また実施例1と4では本発明による第1図の薄膜堆積装置を用い、実施例2と3では本発明による第2図の薄膜堆積装置を用いたが、本発明の薄膜堆積装置の使用条件を限定するものではない。すなわち、第2図の装置を用いてアモルファスシリコン、アモルファスシリコンゲルマニウムの製造も可能で、第1図の装置を用いた場合に比べて、堆積速度は大きくなる。

実施例で使用した薄膜堆積装置ではイオンを走査する電界印加の方法として、2組の低周波電場発生装置を採用したが、2組に限らず、1組でも2組以上でもよい。該1組の例としては、ロール・ツー・ロール方式やインライン方式の多室分離型反応装置で試料基板を搬送しながら堆積する場

合において、試料基板の搬送方向と同一方向に対向電極を設ける堆積装置の例があげられる。第4図は本発明を応用したロール・ツー・ロール方式薄膜堆積装置の概略構成図である。第4図において401はプラズマ発生室、402は堆積室、403は電界印加用対向電極、404は電界印加用低周波電源、405は磁界発生装置、406はガス導入管、407は可換性試料基板、408は基板加熱用ヒーター、409は基板巻き取りロールである。

このように本発明は、連続堆積装置への応用も有効である。

〔発明の効果〕

以上、説明したように、本発明によれば、従来のプラズマCVD法及び装置に比べて、高品質な堆積膜を生産性よく、均一に、大面積に、安価に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるRF薄膜堆積装置の概略構成図、第2図は本発明によるマイクロ波薄膜堆

積装置の概略構成図、第3図は本発明の電界印加用電極の配置を説明するための概念図、第4図は本発明を応用したロール・ツー・ロール連続堆積装置の概略構成図、第5図は従来のラジカル分離型3電極プラズマCVD装置の概略構成図、第6図は従来のECR型マイクロ波プラズマCVD装置の概略構成図、第7図はイオン電流の測定概念図、第8図は印加電界の周波数とイオン電流密度の関係を示す図である。

第1図から第7図までにおいて、

101…誘導コイル

104, 504…RF電源

103, 113, 206, 216, 301,

302, 403…電界印加用対向電極

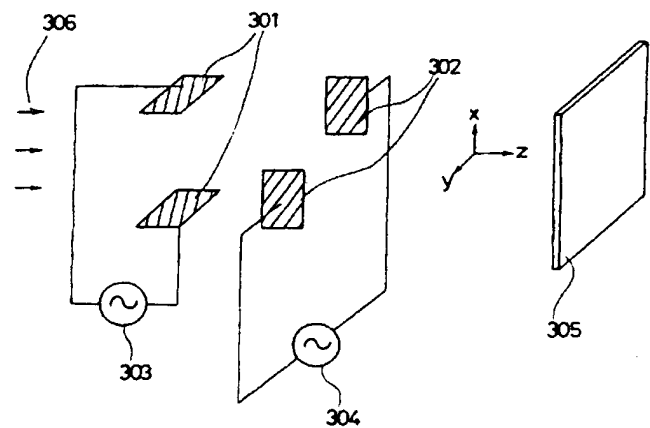
106, 114, 207, 217,

303, 304, 404…電界印加用低周波電源

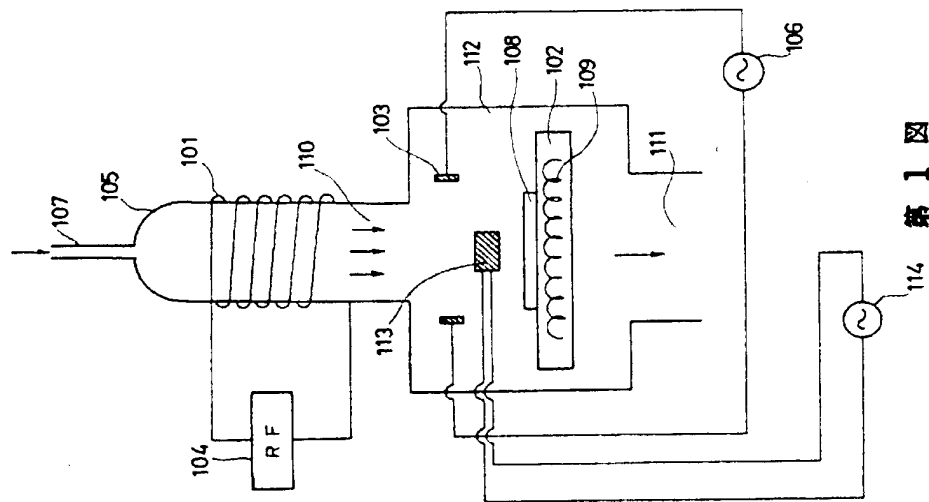
105, 201, 401, 601…プラズマ発生室

112, 215, 402, 505, 607…堆積室

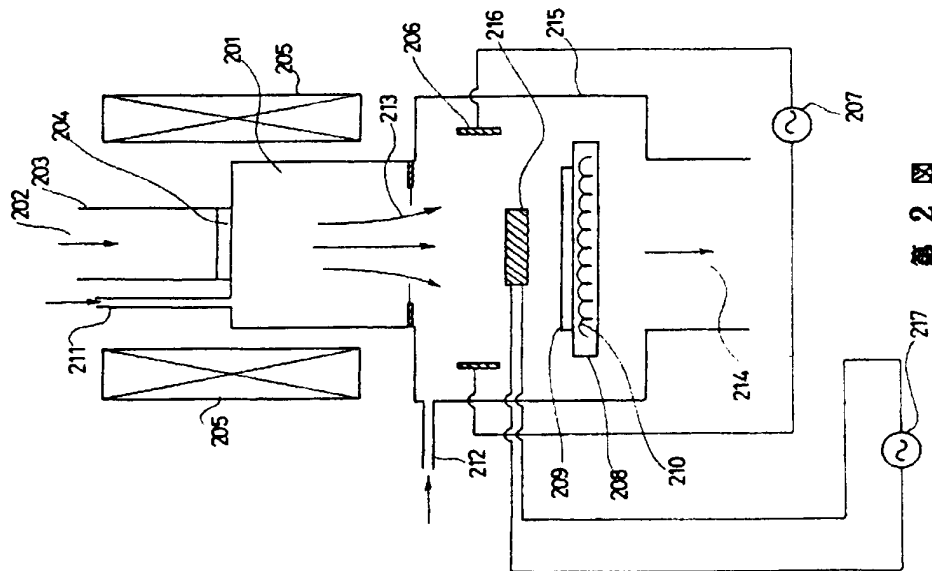
108, 209, 305, 407, 507,
609…試料基板
102, 208, 608…基板ホルダー
109, 210, 408, 508, 610…基板加熱用ヒーター
107, 211, 212, 406, 506,
611, 612…ガス導入口
110, 213, 306, 606…プラズマ流
111, 214, 509, 613…排気系
202, 602…マイクロ波
203, 603…マイクロ波導波管
204, 604…マイクロ波導入窓
205, 405, 605…磁界発生装置
409…可換性基板巻き取りロール
501…カソード電極
502…アノード電極
701…電界印加用電源
702…ファラデーカップ
703…電流計



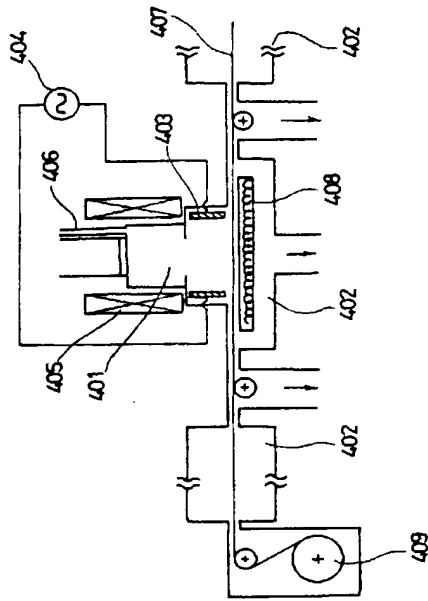
第3図



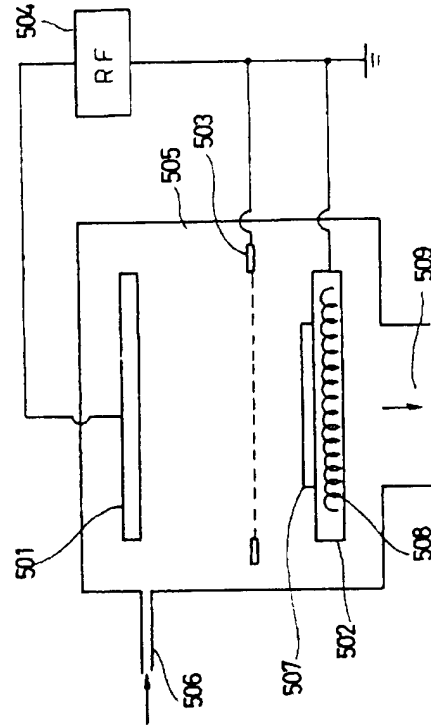
一城



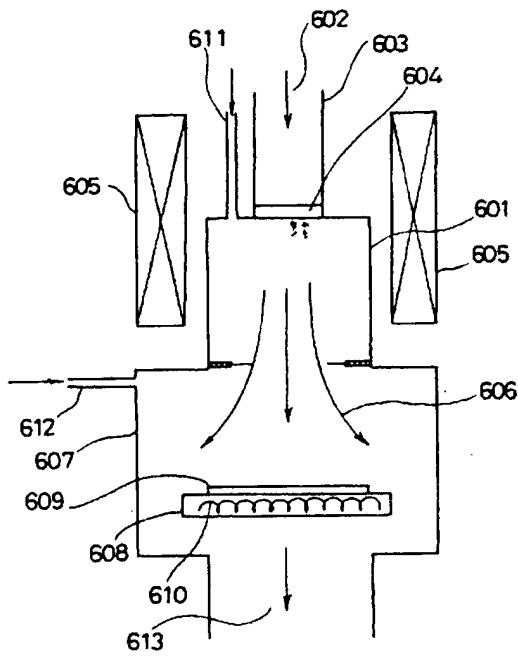
第 2 区



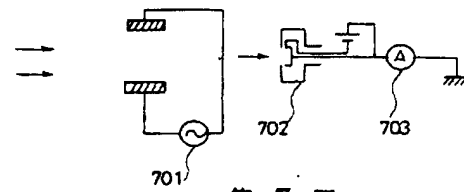
第 4 図



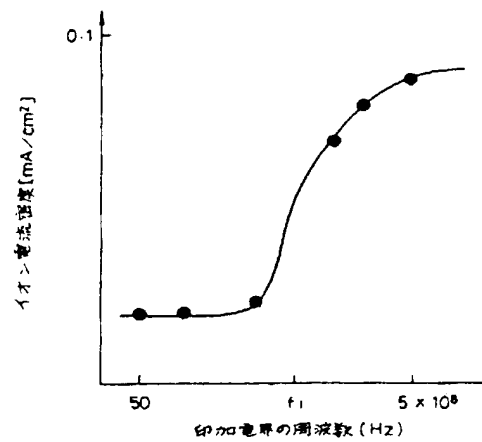
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図